

PCT/JP03/16651

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/16651  
24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年 1 2 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 3 7 3 4 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [J P 2 0 0 2 - 3 7 3 4 6 9]

出 願 人      日本板硝子株式会社  
Applicant(s):

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

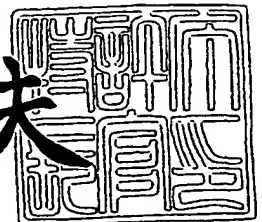
PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   2 月   5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 2 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P426

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社  
社内

【氏名】 岸本 正一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社  
社内

【氏名】 坂口 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社  
社内

【氏名】 津田 正宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社  
社内

【氏名】 中垣 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社  
社内

【氏名】 吉井 成和

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代表者】 出原 洋三

## 【代理人】

【識別番号】 100069084

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 赤外発光ガラスおよび光増幅ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビスマスの酸化物、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) および酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスにおいて、前記ガラス組成物はガラス網目を形成する主たる酸化物が  $B_2O_3$  であり、かつ前記蛍光の起源がビスマスイオンであることを特徴とする赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 2】

前記必須成分に加えて少なくとも 1 種類の金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 3】

前記金属酸化物が 2 価または 1 価金属の酸化物であることを特徴とする請求項 2 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 4】

前記 2 価金属の酸化物が、少なくとも  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$  のいずれか 1 つまたは 2 つ以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 5】

前記 1 価金属の酸化物が、少なくとも  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  のいずれか 1 つまたは 2 つ以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 6】

前記励起光の波長が、400 nm から 850 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 7】

前記励起光の波長が、400 nm から 600 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 6 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 8】**

前記励起光の波長が、650 nmから750 nmの範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 9】**

前記蛍光の強度が最大になる波長が900 nmから1400 nmの範囲にあることを特徴とする請求項 6、7 または 8 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 10】**

前記蛍光の強度の波長に対する半値全幅が150 nm以上400 nm以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 11】**

波長範囲900～1600 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する請求項 1～10 のいずれか一項に記載の光増幅ガラス。

**【請求項 12】**

波長範囲1000～1400 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する請求項 11 に記載の光増幅ガラス。

**【請求項 13】**

前記ガラス組成物において、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあり、

$B_2O_3$	30～90
$Al_2O_3$	5～30
$Li_2O$	0～30
$Na_2O$	0～15
$K_2O$	0～5
$MgO$	0～50
$CaO$	0～30
$SrO$	0～5
$BaO$	0～5
$ZnO$	0～25

TiO<sub>2</sub> 0～10

ZrO<sub>2</sub> 0～ 5

かつ、2価金属酸化物ROおよび1価金属酸化物M<sub>2</sub>Oの含有率の総和

$RO + M_2O = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + Li_2O + Na_2O + K_2O$

が、3～40モル%の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した含有率が、0.01～15モル%の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項14】

前記ガラス組成物において、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあり、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30～90

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～30

Li<sub>2</sub>O 0～30

Na<sub>2</sub>O 0～15

K<sub>2</sub>O 0～ 5

MgO 0～50

CaO 0～30

SrO 0～ 5

BaO 0～ 5

ZnO 0～25

TiO<sub>2</sub> 0～10

ZrO<sub>2</sub> 0～ 5

かつ、2価金属酸化物ROおよび1価金属酸化物M<sub>2</sub>Oの含有率の総和

$RO + M_2O = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + Li_2O + Na_2O + K_2O$

が、3～40モル%の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した含有率が、0.01～5モル%の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

この発明は、光通信分野で利用される赤外波長域での発光体および光増幅媒体に関し、とくにガラス材料を用いた赤外発光体および光増幅媒体に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、赤外域で蛍光を呈するガラス材料として、希土類、例えばNd（ネオジム）、Er（エルビウム）、Pr（プラセオジム）やYb（イッテルビウム）などのイオンを添加したガラスや結晶化ガラスがよく知られている。これらのガラスを用いたレーザ発光や光増幅については、1990年代頃を中心に精力的に研究開発が行なわれた。その結果、ガラスレーザやエルビウムドープ光ファイバ増幅器に代表されるように、実際に大出力レーザ応用や光通信など種々の分野で利用されている。

**【0003】**

希土類のイオンを添加したガラス材料の発光は、希土類イオンの4f電子の輻射遷移によって生じる。4f電子は外殻電子によって効果的に遮蔽されているため、発光が得られる波長域が狭い傾向を有する。この傾向は、光増幅に応用する場合に、増幅ができる波長範囲が狭くなり、レーザとして用いた場合にはレーザ発振が可能な波長範囲が狭くなる。この特性は、利用できる波長範囲が限定されるという重大な欠点となる。

**【0004】**

この波長範囲を広げるため、例えば特許文献1または特許文献2などで開示されているガラス組成物が提案されている。これらの組成物は、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多量（例えば20モル%以上）に含み、さらにErを発光元素として含み、利用できる波長範囲が80nm以上と広いことが特徴である。

**【0005】**

また、例えば特許文献3、特許文献4および特許文献5にそれぞれ開示されているガラス組成物が提案されている。この組成物は、希土類を用いないことを特

徴とし、CrまたはNiを発光元素として含有している。発光の波長幅が広いことが特徴である。

#### 【0006】

さらに特許文献6に開示されているBiドープ石英ガラスが提案されている。この組成物は、Biがゼオライト中にクラスタ化されていることを特徴とし、発光の波長幅が広いことを特徴としている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平11-317561号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-213636号公報

##### 【特許文献3】

特開平6-296058号公報

##### 【特許文献4】

特開2000-53442号公報

##### 【特許文献5】

特開2000-302477号公報

##### 【特許文献6】

特開平11-29334号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記Biを多量に含むガラス組成物は、発光の起源がErであるため、発光波長範囲を広げることができるが、100nm程度が限度であり、それ以上に広い波長範囲で発光させることは困難である。さらに、それらの組成物は屈折率が約2と非常に高く、通常光通信で用いられている石英ガラス製光ファイバとの接続時に界面での反射などの問題が生じやすい、という欠点がある。

#### 【0009】

また、上記Crを含むガラス組成物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とし、その組成にガラス形成能力のある成分がまったく含まれていないか、あるいは少量（20モル



%以下)しか含まれていない。したがって、このガラス組成物はガラス形成能力が低く、ガラスの融解時または成型時に極めて失透しやすいという大きな欠点がある。

#### 【0010】

上記Niを含むガラス組成物は、組成物中にNi<sup>+</sup>イオン、Ni<sup>2+</sup>イオンを含む微細結晶、あるいは6配位構造をとるNiイオン、のいずれか一つまたはそれら複数を含むさせることが必要で、同時に金属Niの微粒子が析出する。したがって、このガラス組成物は金属Niの析出による失透、あるいは透明性の喪失が起りやすいという欠点がある。

#### 【0011】

さらに、Biがクラスタ化されている石英ガラスは、Biがクラスタ化、つまり互いに極めて近接しているため、近接Bi間でのエネルギーの失活が起りやすく、光増幅の効率が低い。また、この石英ガラスはゾルゲル法を用い、ゲルを乾燥してガラス化するため、乾燥時の収縮・焼結時のクラックなどの発生が甚だしく、大型のガラス、あるいは光ファイバを安定的に製造することが困難という大きな欠点がある。

#### 【0012】

したがって光通信分野で使用される波長のうち、現状ではNd、Er、Prといった希土類元素でカバーできる波長範囲の光増幅媒体しかなく、これ以外の広い波長域では伝送損失を光増幅によって補償できないため、光通信用の波長として利用しにくいという問題があった。

#### 【0013】

本発明は、このような従来技術における問題点に着目してなされたものであり、その目的とするところは、赤外波長域、とくに光通信に用いられる広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を示す安定なガラス材料を提供することにある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスは、ビスマスの酸化物、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を必須成分とし、励起光の照

射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる。このガラス組成物はガラス網目を形成する主たる酸化物が $B_2O_3$ であり、かつ蛍光の起源がピスマスイオンである。

#### 【0015】

このガラス組成物は、上記の必須成分に加えて少なくとも1種類の金属酸化物を含有することが望ましく、この金属酸化物は2価または1価金属の酸化物であることが望ましい。このうち、2価金属の酸化物は、少なくとも $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ のいずれか1つまたは2つ以上、1価金属の酸化物は、少なくとも $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ のいずれか1つまたは2つ以上であることが望ましい。

#### 【0016】

励起光の波長は、400 nmから850 nmの範囲であるが、400 nmから600 nmおよび650 nmから750 nmの2つの範囲がとくに好ましい。このとき蛍光の強度が最大になる波長は900 nmから1400 nmの範囲にある。また、蛍光の強度の波長に対する半値幅は150 nm以上400 nm以下である。

#### 【0017】

光増幅媒体としては、波長範囲900～1600 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する。とくに波長範囲1000～1400 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有することが好ましい。

#### 【0018】

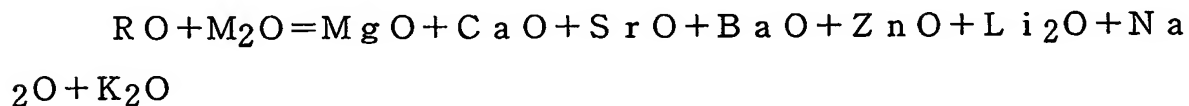
上記のガラス組成物は、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあることが望ましい。

前記ガラス組成物において、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあり、

$B_2O_3$	30～90
$Al_2O_3$	5～30
$Li_2O$	0～30
$Na_2O$	0～15

K <sub>2</sub> O	0 ~ 5
MgO	0 ~ 50
CaO	0 ~ 30
SrO	0 ~ 5
BaO	0 ~ 5
ZnO	0 ~ 25
TiO <sub>2</sub>	0 ~ 10
ZrO <sub>2</sub>	0 ~ 5

これに加えて、2価金属酸化物ROおよび1価金属酸化物M<sub>2</sub>Oの含有率の総和



が、3～40モル%の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した含有率が、0.01～15モル%の範囲にあることが望ましく、0.01～5モル%の範囲にあることがさらに望ましい。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の赤外域の広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を示すガラス材料はBiを含有するガラスである。発明者らが見いだしたそのガラス組成物はBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を必須成分とし、安定にガラス組成物を得ることができた。

#### 【0020】

さらに、より容易に赤外発光を生じさせ、光増幅機能を起こさせるためには、本発明のガラス組成物には、1価あるいは2価の金属酸化物が含有されることが望ましい。とくに酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化バリウム(BaO)、酸化亜鉛(ZnO)から選ばれる1種類または2種類以上の2価金属酸化物、もしくは酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)、酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)から選ばれる1種類または2種類以上の1価金属酸化物が含まれることが好ましく、さらにそ

れらの中で酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) または酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) を含むことがより好ましい。

#### 【0021】

本発明のガラス組成物は、赤外域における発光が、波長 900 nm から 1400 nm に極めて広い範囲に及び、しかも強い発光強度と長い蛍光寿命を示した。これは光増幅機能やレーザ機能の発現に好ましい。

#### 【0022】

また、本発明のガラス組成物は、光透過スペクトルの3つの波長範囲、450～550 nm、660～750 nmのうちのいずれかの範囲に光吸収ピークをもつ。さらに450～550 nmの範囲の光吸収ピークにおいて、ベースライン成分を除去した正味の光吸収ピークの吸収強度がピーク値の1/2以上になる波長幅（以下吸収ピークの半値全幅と呼ぶ）が広い（例えば図5に示す実施例1では100 nm）ため、光励起が容易であるという効果が得られる。

#### 【0023】

本発明のガラス組成物については、上記の透過スペクトルのほか、光増幅特性の基礎となる蛍光スペクトル、蛍光寿命を評価し、さらに光増幅特性および発光特性を評価した。主な測定、評価方法を以下に説明する。

#### 【0024】

（光透過・吸収スペクトル）

試料ガラスを切断し、20 mm×30 mm×厚さ3 mmの平行平板になるように表面を鏡面研磨し板状試料を作製した。市販の分光光度計を用い、板状試料の光透過スペクトルを波長290～2500 nmの範囲で測定した。同時に光透過スペクトルの波長400～550 nm、650～750 nmのそれぞれの範囲に光吸収ピークが現れているかどうかを観察した。

#### 【0025】

また、光透過スペクトルにおける光吸収ピークの半値全幅は、以下のようにして求めた。上記光透過スペクトルを、モル吸光係数に換算して（すなわち、ビスマスの酸化物を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に換算し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を1モル%含み、光路長が1 cmであるときの吸光係数に換算した）光吸収スペクトルを求めた。この光吸収スペク

トルのピークの両側のテールに、図5に示すように共通接線を引いてそれをベースラインと見なした。そのベースラインと平行で、かつピークに接するように直線を引き、それら2本の接線の中央にそれらとの平行線を引いた。この平行線がピークの曲線と交わる点（ピークの長波長側・短波長側にそれぞれ一つずつ現れる）の波長を読み取り、その差を半値全幅とした。なお、本来のベースラインは曲線の方が適しているように見えるスペクトルもあるが、実用上は上記の作図で充分である。

#### 【0026】

##### （蛍光スペクトル）

蛍光スペクトルは上記と同じ板状試料を用い、市販の分光蛍光光度計により測定した。励起光の波長は、500 nmおよび700 nmの2種類とし、それぞれの励起波長の下で、蛍光の発光の波長は800 nm～1600 nmの範囲について測定した。なお、測定時の試料温度は室温である。測定された蛍光スペクトルに現れた発光ピーク波長、および発光強度がピーク値の半分以上になる波長幅（以下半値全幅と呼ぶ）、および発光ピーク波長における発光強度を求めた。発光強度は任意単位ではあるが、試料形状および測定時の試料設置位置を同一としているため、試料間での発光強度の比較が可能である。

#### 【0027】

##### （蛍光寿命）

蛍光寿命も上記と同じ板状試料を用いて分光蛍光光度計により測定した。波長500 nmのパルス光によって励起し、波長1140 nmでの発光の時間的減衰を測定した。その減衰曲線に対して指数関数をフィッティングすることにより蛍光寿命を算出した。

#### 【0028】

##### （光増幅特性）

光増幅特性の測定装置を図1に示す。光増幅のエネルギー源となる励起光の波長は532 nm、増幅すべき信号光の波長は1064 nmおよび1314 nmの2種類を用いた。基本的な構成は、励起光と信号光とを試料ガラス中で空間的に重ね、試料ガラスを透過してきた信号光の強度の変化を測定するものである。

## 【0029】

波長 532 nm の励起光 20 の光源 26 には半導体レーザ (LD) 励起 Nd-YAG 緑色レーザからの連続光を用いた。励起光は焦点距離 300 mm の凸レンズ 52 で集光し、試料ガラス 10 の厚み方向中央部に焦点位置 62 がくるように調整した。

## 【0030】

一方信号光 30 は、波長が 1064 nm の場合には、励起光源 26 とは別の半導体レーザ励起 Nd-YAG レーザを光源 36 とし、パルス幅数 ns のパルス光を用いた。波長が 1314 nm の場合には、その波長の半導体レーザからの連続光を用いた。信号光 30 は、励起光 20 とは逆方向から試料ガラス 10 に入射するようにし、焦点距離 500 mm または 1000 mm の凸レンズ 54 で集光して試料ガラス 10 の厚み方向中央部に焦点位置がくるように調整した。両レンズ 52、54 の焦点距離の組み合わせは、信号光ビームが通過する空間が励起光ビームが通過する空間内に十分含まれるように選択した。

## 【0031】

また、信号光 30 と励起光 20 の合波・分波は、反射鏡 72、74 を利用して行った。基本的な光学系は、図 1 に示すように励起光 20 は反射鏡 74、72 を通過するように、信号光 30 は反射させるように構成した。

## 【0032】

信号光波長が 1064 nm の場合は、信号光の反射鏡として、通常の透明な板ガラスを用いた。透明な板ガラスの場合、表面で数%の反射が生じるので、それを利用した。光源 (Nd-YAG レーザ) 36 から出た波長 1064 nm の信号光 30 は、反射鏡 72 で一部が反射され、試料ガラス 10 中に入射され、これを透過した信号光 32、すなわち増幅された信号光は反射鏡 74 でその一部が反射され、レンズ 56 を介して光検出系 80 に導かれる。

## 【0033】

2 枚の反射鏡 72、74 における波長 1064 nm の光の反射率は高くはないが、信号光 30 はパルス光であり、その尖頭値が非常に大きい (レーザの出射位置でメガワットクラス) のため、測定は容易である。なお、励起光 20 は反射鏡

74をほとんど損失なく通過して試料ガラス10に達する。試料で光増幅に寄与しなかった励起光22は、反射鏡72に達するが、この反射鏡での反射量はわずかなのである、信号光光源36に悪影響を与えることはない。

#### 【0034】

信号光波長が1064 nmの場合の光検出系80の詳細を図2に示す。遮光カバー88で覆った光検出系80に導かれた信号光32を、可視光カットフィルタ82を通し、さらに波長1064 nmの光のみ通過する干渉フィルタ84を用いて信号光成分以外の光を除去する。信号光は光検出器86で光信号強度に対応した電気信号92に変換され、オシロスコープ90上に表示される。光検出器86としてはSi系フォトダイオードを使用することができる。

#### 【0035】

信号光の波長が1314 nmの場合は、反射鏡72、74として、波長1314 nmに対して高反射率をもつ誘電体多層膜を用いた。波長1314 nmのLDから出射された信号光30は、反射鏡72で反射され、試料ガラス10中に入射される。光増幅された信号光32は反射鏡74で反射されて光検出系80に導かれる。励起光20は反射鏡74をほとんど損失なく通過して試料ガラス10に達する。試料で光増幅に寄与しなかった励起光22は、反射鏡72に達し、わずかに反射される。この反射光が信号光光源30に入射するのを防ぐため、波長532 nmに対して高反射率をもつように構成した誘電体多層膜（図示しない）を挿入した。

#### 【0036】

信号光波長が1314 nmの場合の光検出系80の詳細を図3に示す。光検出系80に導かれた信号光32は、焦点距離の長い（1000 mm）のレンズ58でピンホール83上に集光される。ピンホールを通すことで信号光以外の方向に進む成分、すなわちASE光および散乱光成分を除去できる。さらに分光プリズム55と可視光カットフィルタ82を通すことにより、波長532 nmの励起光成分を除去し、信号光成分のみを光検出器86に入射する。光信号はそれに対応した電気信号92に変換され、図1に示すオシロスコープ90上に表示される。光検出器86としてはGe系フォトダイオードを使用することができる。

## 【0037】

図1に示した光学系では、励起光20の進行方向と信号光30の進行方向とが逆向きであるが、これに限定されるものではなく、例えば両方の光の進行方向を一致させてもよい。

## 【0038】

上述の光学系を用いた光増幅の測定は以下のようにして行った。試料ガラス10を平行平板になるように両面を鏡面研磨しブロック状試料を作製した。試料ガラスの厚みは、励起光の波長、例えば波長523 nmにおいて、透過率が約95%になる厚みとした。この試料ガラス10を図1の位置にセットし、信号光30と励起光20とが試料中でよく重なるように調整を行った。

## 【0039】

まず、信号光30を試料ガラス10に照射し、試料ガラスを透過してきた信号光32の強度をオシロスコープ90で測定する。つぎに、信号光30の照射を続けたまま、励起光20を試料ガラス10に照射し、同様に信号光32の強度をオシロスコープ90で測定した。信号光だけを照射したときと、信号光と励起光とを同時に照射したときの、透過信号光の強度を比較することにより、光増幅現象を確認することができる。

以下、実施例および比較例により、この発明をさらに詳細に説明する。

## 【0040】

(実施例1～3)

表1に示した各組成成分の含有率となるように、通常ガラス原料である酸化ホウ素、アルミナ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、チタニア、ジルコニア、および三酸化ビスマスなどを用いてバッチを調合した。

## 【0041】

なお、三酸化ビスマスの不要な還元防止と、ガラスの清澄を目的として、MgO成分の一部を試薬として市販されている硫酸マグネシウム(MgSO<sub>4</sub>)に振り替え、またガラス組成にNa<sub>2</sub>Oが含まれている場合は、Na<sub>2</sub>O成分の一部を硫酸ナトリウム(ボウ硝、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)に振り替えて導入した。振り替えた硫



酸マグネシウムや硫酸ナトリウムの量は、三酸化ビスマスに対するモル比で1/20とした。

#### 【0042】

調合したバッチをアルミナルツボを用いて1400℃で4時間保持し、その後鉄板上に流し出した。流し出したガラス熔融液は10数秒で固化し、このガラスを電気炉中で500℃、30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して試料ガラスとした。

#### 【0043】

つぎに、上記試料ガラスを用いて色調、透過スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命、屈折率、熱膨張係数、ガラス転移点および屈伏点を以下のように測定し、結果を表1に示した。

#### 【0044】

実施例1～3のガラスは、表1に示すように、何れも目視観察において赤色ないし赤褐色を示した。これらの試料ガラスは、図4に示すように、波長400nm～550nm、および650～750nmの範囲に光吸収ピークを示した。図4は実施例1の例を示しているが、実施例1～3のいずれも同様な特性を示した。

#### 【0045】

図5は光透過スペクトルから求めた光吸収ピークの半値全幅の例を示している。図示するようにベースラインを引き、光吸収ピークの半値全幅を求めた。波長400～550nmの範囲にある光吸収ピークの波長において、光吸収ピークの半値全幅は100nm以上であった。図5は実施例2について示したが、表1に示すように、実施例1～3はほぼ同様の特性を示した。

#### 【0046】

実施例1～3のすべてのガラスにおいて、表1に示すように赤外域での蛍光が観測された。図6には実施例1の蛍光スペクトルを示す。波長500nm、700nmの各波長の光照射による励起によって、波長900～1400nmに及ぶ波長範囲の極めて広い発光が得られている。

#### 【0047】

さらに、発光半値全幅については、実施例 1 のガラスを 5 0 0 nm の波長の光で励起した場合、波長幅 2 0 0 nm が得られた。その他すべての実施例においても波長幅 1 5 0 nm 以上であり、本発明のガラスは広い波長範囲で強く発光していると言える。

#### 【0 0 4 8】

算出した蛍光寿命の値も表 1 に同時に示した。実施例 1 では蛍光寿命は 3 0 4  $\mu$  s に達する長寿命を示し、その他の実施例 2、 3 においても、2 5 0  $\mu$  s 以上の長い蛍光寿命が得られている。すなわち、本発明のガラスは効率よく赤外域で発光していることが分かる。

#### 【0 0 4 9】

さらに、本発明のガラスの光増幅特性を測定した。波長 1 0 6 4 nm および 1 3 1 4 nm の信号光だけを照射したときに比べ、これらの信号光に加えて波長 5 3 2 nm の励起光を重ねて照射したときの方が、透過してきた信号光強度が明らかに増加しており、光増幅の効果を確認することができた。

#### 【0 0 5 0】

また、このガラスの発光が最大になる発光波長は約 1 0 9 6 nm であり、1 0 6 4 nm と 1 3 1 4 nm の間にあるため、この間の波長領域すべてで光増幅が可能であり、少なくとも 1 0 6 4 nm から 1 3 1 4 nm にわたる波長範囲のなかで、2 5 0 nm 以上の波長範囲で光増幅を行なわせることが可能である。

これ以外の実施例 2、 3 についても同様の結果を得た。

#### 【0 0 5 1】

(比較例 1 ～ 3)

表 2 に示した組成となるように、実施例と同様の方法で試料ガラスを作製した。ただし、比較例 3 では、調合したバッチを白金ルツボを用いて 1 4 5 0 °C で 4 時間保持し、その後鉄板上に流し出した。このガラスを電気炉中、5 5 0 °C で 3 0 分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して徐冷し試料ガラスとした。

#### 【0 0 5 2】

これらの試料ガラスを用いて、実施例と同様に色調、透過スペクトル、蛍光スペクトルを測定し、表 2 にその結果を示した。

比較例 1 および 2 では、流し出した後、徐冷して得た固化物は、表面につやがなく、内部まで完全に失透しており、ガラスが得られなかった。比較例 3 は、一般的なソーダライムガラスであるが、得られた試料ガラスは無色透明で、その透過スペクトルにも光吸収ピークは観察されず、波長 400 nm から 850 nm の何れの波長の光を照射しても赤外域での発光は観察されなかった。

#### 【0053】

以下に実施例、比較例から得られる組成の限定理由を説明する。

まず、本発明のガラス組成物においては、ビスマスが発光の起源としてはたらくため、ビスマスの酸化物は本発明のガラス組成物が発光ないし光増幅を呈するための必須成分である。ビスマスの酸化物は、三酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) あるいは五酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) であることが好ましい。その含有量が 0.01 モル%未満の場合は、ビスマスの酸化物による赤外発光の強度が弱くなりすぎてしまう。

#### 【0054】

一方 15 モル%を越える場合は、光透過スペクトルに波長 400～550 nm の範囲に光吸収ピークが現れなくなり、赤外発光が発現しなくなる。つまり、ビスマスの酸化物を三酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) に換算した含有量で示して、0.01～15 モル%である必要があり、0.01～5 モル%であるのが好ましく、さらには 0.01～3 モル%であることがより好ましい。

#### 【0055】

また、ガラスを溶融する途中でビスマス酸化物の一部が還元された場合、そのガラス組成物は赤外域で発光しなくなり、また濃褐色ないし黒色を呈するようになる。しかも白金あるいは白金系合金製の溶融容器（ルツボなど）が侵食される可能性があるため、ガラス原料の一部には、金属硫酸塩や金属硝酸塩など、酸化性の高い原料を用いることが好ましい。なお、金属硫酸塩や金属硝酸塩などとして用いるべき原料の量は、モル比で表示して、ビスマス酸化物の 1/20 以上であることが好ましい。

#### 【0056】

$\text{B}_2\text{O}_3$  は、ガラスの網目構造を構成する必須成分である。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有率が高

くなるにしたがい、ガラス組成物はより強く赤外発光を示すようになるが、同時にガラス融液の粘度が高くなり、90モル%を越えるとガラス組成物の製造が困難になる。また、 $B_2O_3$ の含有率が低いと、ガラス組成物の赤外発光強度が低下し、さらに $B_2O_3$ の含有率が低くなると、ガラス製造時に失透が発生し、30モル%未満ではガラス組成物を得ることができなくなる。したがって、 $B_2O_3$ の含有率は30～90モル%であることが好ましく、さらに34～75モル%の範囲がより好適である。

#### 【0057】

$Al_2O_3$ は、ビスマスの酸化物がガラス組成物中において赤外発光を呈するために必須の成分である。その含有量が5モル%未満の場合は、この効果が現れない。一方、 $Al_2O_3$ の含有率が高くなるにしたがい、ガラス組成物および結晶化ガラスの赤外発光強度は強くなるが、含有量が30モル%を超えるとバッチをいくら加熱しても熔解し切れなくなるなど、溶解性が悪化する。また、バッチが完全に熔解した場合でも、冷却固化の際に極めて失透し易くなり、ガラス形成が困難となる。したがって、 $Al_2O_3$ の含有率は5～30モル%である必要があり、10～30モル%が好ましく、さらには10～25モル%がより好適である。なお、「バッチ」とは、各組成成分が所定の含有率になるようにガラス原料を調合したものをいう。

#### 【0058】

2価金属酸化物 $RO$  ( $RO = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO$ ) あるいは1価金属酸化物 $M_2O$  ( $M_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$ ) は、 $Bi_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ を主成分とする組成物をガラス化させるために必須の成分である。 $RO$ および $M_2O$ をまったく含まない場合は、融液の冷却固化中に失透し、均質なガラスを得ることができない。 $RO + M_2O$ を少なくとも3モル%添加すれば、上記の $RO$ および $M_2O$ の好ましい効果を得ることができる。

#### 【0059】

一方、 $RO + M_2O$ の含有量の増加に伴い、ガラスの均質化は容易になるが、含有量が40モル%を越えると、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、 $RO + M_2O$ の含有量は3～40モル%である必要があ

り、5～35モル%がより好ましく、さらに5～30モル%の範囲がより好適である。

#### 【0060】

さらに、ROやM<sub>2</sub>Oの原料の一部に硫酸塩(RSO<sub>4</sub>やM<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)や硝酸塩(R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>やMNO<sub>3</sub>)など、酸化性の高い原料を用いることが好ましい。これは、これら酸化性の高い原料を用いると、バッチの溶解途中やガラス融液の熔融中に酸化性の高い化合物を発生し、ビスマスの酸化物が不必要に還元されるのを防ぐことができるという優れた効果を発揮する。なお、上記原料は、溶解途中または熔融中に一部が分解されることで清澄剤としての効果も期待される。

#### 【0061】

ROのうち、MgOは、ガラス中において網目修飾酸化物としてはたらく最も重要な必須の成分である。MgOバッチの熔融を速め溶解性を高める成分である。MgOの含有率が高いほどこれらの機能がよく発揮されるが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長450～550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、それと同時に赤外発光強度が激減し、発光しなくなる。それを越えて含有量が大きくなるとガラス熔融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、MgOの含有率は、0～50モル%である必要があり、0.1～35モル%がより好ましく、0.1～30モル%がさらに好適である。

#### 【0062】

CaOは、MgOと同様にバッチの溶解性を高める成分であるが、任意の成分である。また、ガラスの耐失透性を高める性能においてはMgOより優れる成分である。しかし、CaOの含有量が大きくなりすぎると、ガラスは濃褐色を示すようになり、波長450～550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなり、同時に赤外発光を示さなくなる。そのため、CaOの含有率が決定され、0～30モル%である必要があり、0～20モル%が好ましく、0～18モル%の範囲がよりに好ましく、さらには0～10モル%がもっとも好適である。

#### 【0063】

SrOは、MgOやCaOと同様にバッチの溶解性を高める任意の成分である

。SrOは少量（例えば0.1モル%）でも含有されれば、ガラスの耐失透性を大幅に改善することができる。しかし、SrOはビスマス含有ガラスの赤外発光強度を急激に低下をさせるはたらきが強く、組成物が赤色ないし赤褐色と赤外発光を示すSrOの含有量の範囲は狭い。そのため、SrOの含有率が決定され、0～5モル%である必要がある。

#### 【0064】

BaOは、MgOやCaO、SrOと同様にバッチの熔解性を高める任意の成分である。また、BaOは他の2価金属酸化物よりも屈折率を高める効果が高い。ガラスは屈折率が高い方が、表面の光沢が強く、本発明の赤色ないし赤褐色の効果を高めることができる。したがって、本発明のガラス組成物にはBaOを含有させることが好ましい。しかし、BaOはビスマス含有ガラスの赤外発光強度を急激に低下をさせるはたらきが強く、組成物が赤色ないし赤褐色と赤外発光を示すBaOの含有量の範囲は狭い。そのため、BaOの含有率が決定され、0～5モル%である必要がある。

#### 【0065】

ZnOもまたバッチの熔解性を高める任意の成分である。ZnOはCaO、SrO、BaOと比べて、ビスマス含有ガラスを赤色ないし赤褐色に呈色させる効果が高い好ましい成分である。また、ZnOはMgOと比べて、ガラスの屈折率を高めることはたらきが強い。ZnOの含有率が高いほどこれらの機能がよく発揮されるが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長450～550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、さらに含有量が大きくなると、ガラスは分相して乳濁し、透明なガラスが得られなくなる。したがって、ZnOの含有率は、0～25モル%である必要があり、0.1～20モル%がより好ましく、0.1～18モル%の範囲がさらに好適である。

#### 【0066】

M<sub>2</sub>OのうちLi<sub>2</sub>Oは、ガラス中において網目修飾酸化物としてはたらく重要な任意の成分である。Li<sub>2</sub>Oは、とくに熔解温度を下げて熔解性を高める成分でもあるとともに、ガラスの屈折率を高めることができる成分でもある。また、適量の添加は光吸収強度を増進し、赤外発光強度を高める効果がある。上記の目

的には、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量は多いほどよいが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長450～550 nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、同時に赤外発光強度が激減する。それを越えて含有量が大きくなるとガラス熔融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有率は、0～30モル%である必要があり、0～15モル%が好ましく、0～12モル%がより好ましい。

#### 【0067】

$\text{Na}_2\text{O}$ は、熔融温度を下げるるとともに、液相温度を下げる効果があり、ガラスの失透を抑えることができる成分である。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}$ はビスマス含有ガラスを濃褐色に呈色させ赤外発光を弱める働きが強いため、多量の含有は好ましくない。したがって、 $\text{Na}_2\text{O}$ の好ましい含有率の範囲は0～5モル%であり、より好ましくは0～5モル%である。

#### 【0068】

$\text{K}_2\text{O}$ は、液相温度を下げる効果があり、ガラスの失透を抑えることができる成分である。しかし、 $\text{K}_2\text{O}$ は比較的少量の添加で、ビスマス含有ガラスの赤外発光を弱め、組成物を濃褐色に呈色させるはたらきが強いため、多量の含有は好ましくない。したがって、 $\text{K}_2\text{O}$ の好ましい含有率の範囲は0～5モル%であり、より好ましくは0～2モル%である。

#### 【0069】

$\text{TiO}_2$ は、ガラス組成物の屈折率を高めるとともに、ビスマスの酸化物の赤外発光を助ける任意の成分である。前述した $\text{BaO}$ は、ビスマス含有ガラスの赤外発光強度を低下させるはたらきが強いが、 $\text{TiO}_2$ は逆に赤外発光強度を高める効果があるため、 $\text{BaO}$ よりも好ましい成分である。しかし、 $\text{TiO}_2$ は、乳白色のガラスに比較的多量に含まれることから判るように、ガラスを乳濁させる機能（副作用）がある。そのため、その含有率は10モル%以下である必要がある。したがって、 $\text{TiO}_2$ の含有率は、0～10モル%である必要があり、0～5モル%の範囲がより好ましい。

#### 【0070】

$ZrO_2$ は、 $TiO_2$ と同様にガラス組成物の屈折率を高めるとともに、ビスマスの酸化物の赤外発光を助ける任意の成分である。しかし、 $ZrO_2$ は、結晶化ガラスの核生成剤として用いられることが示すように、ガラスの結晶化を促し、またガラス組成物の密度を高める機能（副作用）を備える。したがって、不必要な結晶化（失透）と密度の上昇とを避けるため、 $ZrO_2$ の含有率は5モル%以下である必要がある。したがって、 $ZrO_2$ の含有率は0～5モル%である必要があり、0～3モル%が好ましい。

#### 【0071】

これらの成分以外に、屈折率の制御、温度粘性特性の制御、失透の抑制などを目的として、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $GeO_2$ 、 $In_2O_3$ などの成分が合計で5モル%を上限として含有されていてもよい。

さらに、上記成分以外に、熔解時の清澄、ビスマスの酸化物の還元防止などを目的として、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、ClまたはFなどの成分が合計で1モル%を上限として含有されていてもよい。

#### 【0072】

なお、産業上利用し得るガラス原料に微量不純物として含まれる他の成分が混入する場合もある。これら不純物の合計含有率が1モル%未満の場合は、ガラス組成物の物性に及ぶ影響は小さく、実質上問題とならない。

#### 【0073】

以上より、本発明の発光体または光増幅媒体は、現在光通信で主に用いられている波長領域の一つである1310nm帯で有効に利用できる。またNd-YAGレーザの発振波長である1064nmでも有効に利用できる。したがって、本発明により、これまで適切な光増幅材料が報告されていないため、光通信で利用することのできなかった、1100～1300nmの範囲の波長で動作する新たな光増幅媒体を提供することができる。また図6に示すように、900nmから1400nmにわたる蛍光スペクトルの広がりから、極めて広い波長範囲で動作する光増幅器が実現できる。

#### 【0074】



【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
組成(mol%)								
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.9	22.4	19.9	24.9	24.9	24.9	24.9	24.9
Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	3.0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	1.0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	1.0
MgO	14.9	17.4	19.9	5.0	9.9	5.9	10.9	11.9
CaO	0	0	0	9.9	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	5	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	1.0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	1.0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	1.0
ZnO	0	0	0	0	0	8.0	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
RO+R <sub>2</sub> O	14.9	17.4	19.9	14.9	14.9	13.9	14.9	13.9
光吸収ピークの有無								
400~550nmの範囲	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
650~750nmの範囲	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
蛍光スペクトル 500nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1096	1107	1112	1104	1109	1099	1117	1105
発光半値幅 / nm	200	197	195	199	200	198	195	195
同 700nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1080	1087	1094	1085	1091	1082	1097	1086
発光半値幅 / nm	194	190	186	192	192	191	187	188
蛍光寿命(500nm励起) / μ	304	295	288	270	285	284	291	283

【0075】

【表 2】

比較例 組成(mol%)	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	0	0	70.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.8	44.9	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.8	34.9	2.3
Li <sub>2</sub> O	44.6	10.0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	13
K <sub>2</sub> O	0	0	0
MgO	0.5	10.0	6
CaO	0	0	8
SrO	0	0	0
BaO	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3
ガラス	失透	失透	ガラス化
ガラスの色調	-	-	無色透明
光吸収ピーク	-	-	なし

【0076】

## 【発明の効果】

本発明の発光体または光増幅媒体は、安定なガラス材料によって構成されるため、現在光通信で主に用いられている波長領域の一つである1310nm帯で有効に利用できる。これに加え、蛍光スペクトルの広がりから、さらに極めて広い波長範囲で動作する光増幅器が実現できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 光増幅特性評価用光学系を示す概略図である。

【図2】 光増幅特性評価用光学系における1100nm帯用光検出系を示す図である。

【図3】 光増幅特性評価用光学系における1300nm帯用光検出系を示す図である。

【図4】 本発明の実施例における光透過スペクトルを示す図である。

【図5】 本発明の実施例における光吸収スペクトルを示す図である。

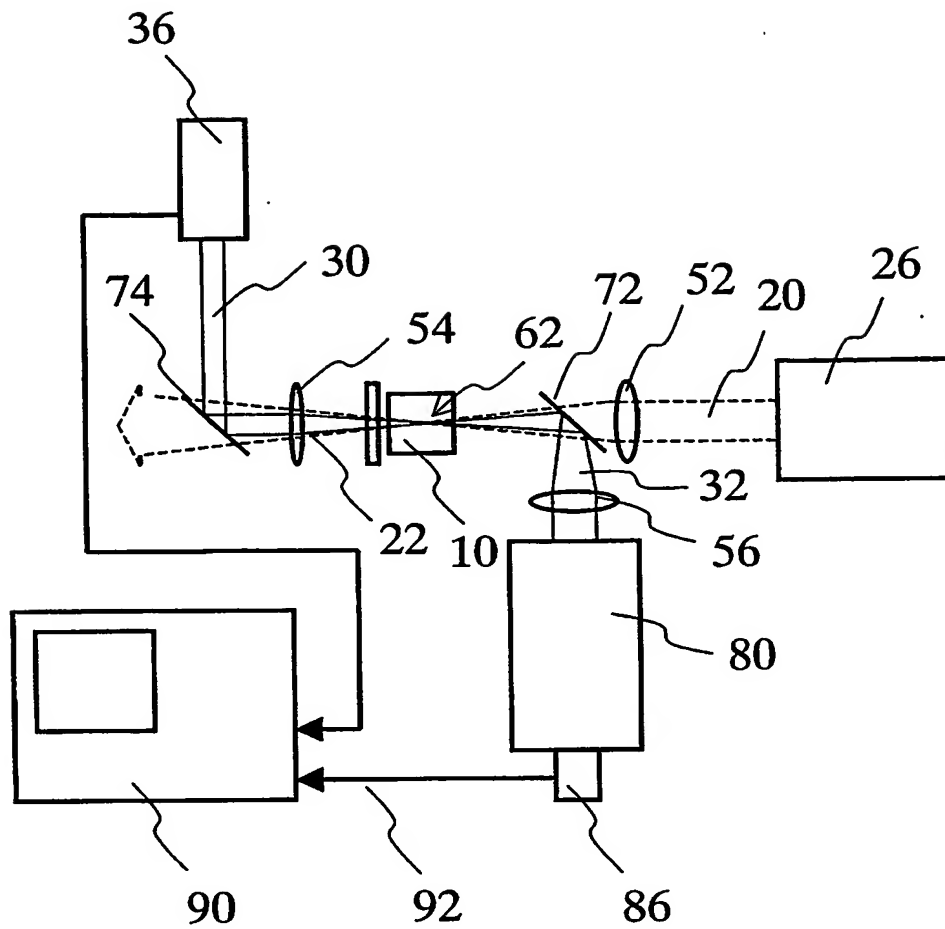
【図6】 本発明の実施例における蛍光スペクトルを示す図である。

## 【符号の説明】

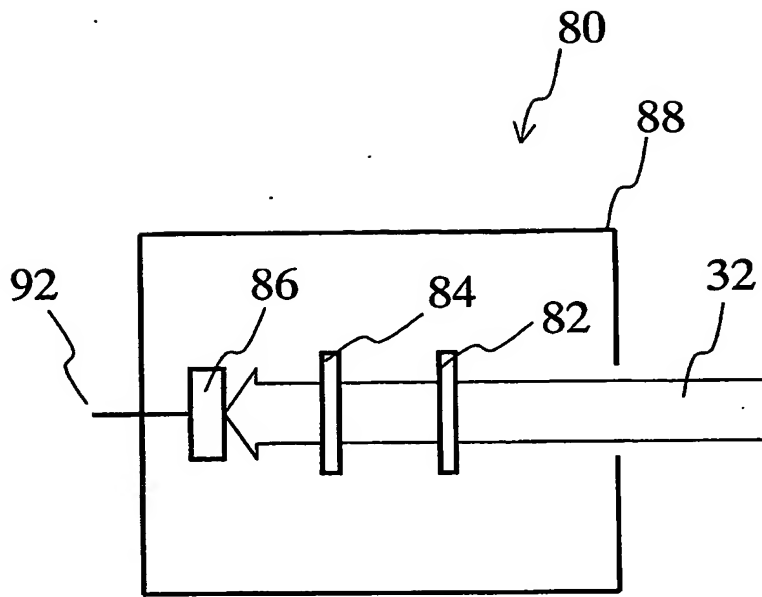
- 1 0 試料ガラス
- 2 0 励起光
- 2 6 励起光源
- 3 0 信号光
- 3 6 信号光源
- 5 2、5 4、5 6、5 8 凸レンズ
- 5 5 プリズム
- 7 2、7 4 反射鏡
- 8 0 光検出系
- 8 2、8 4 フィルタ
- 8 3 ピンホール
- 8 6 光検出器
- 9 0 オシロスコープ

【書類名】 図面

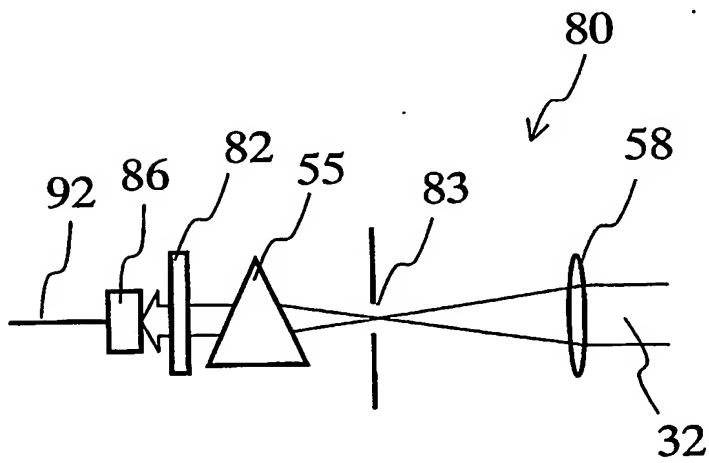
【図 1】



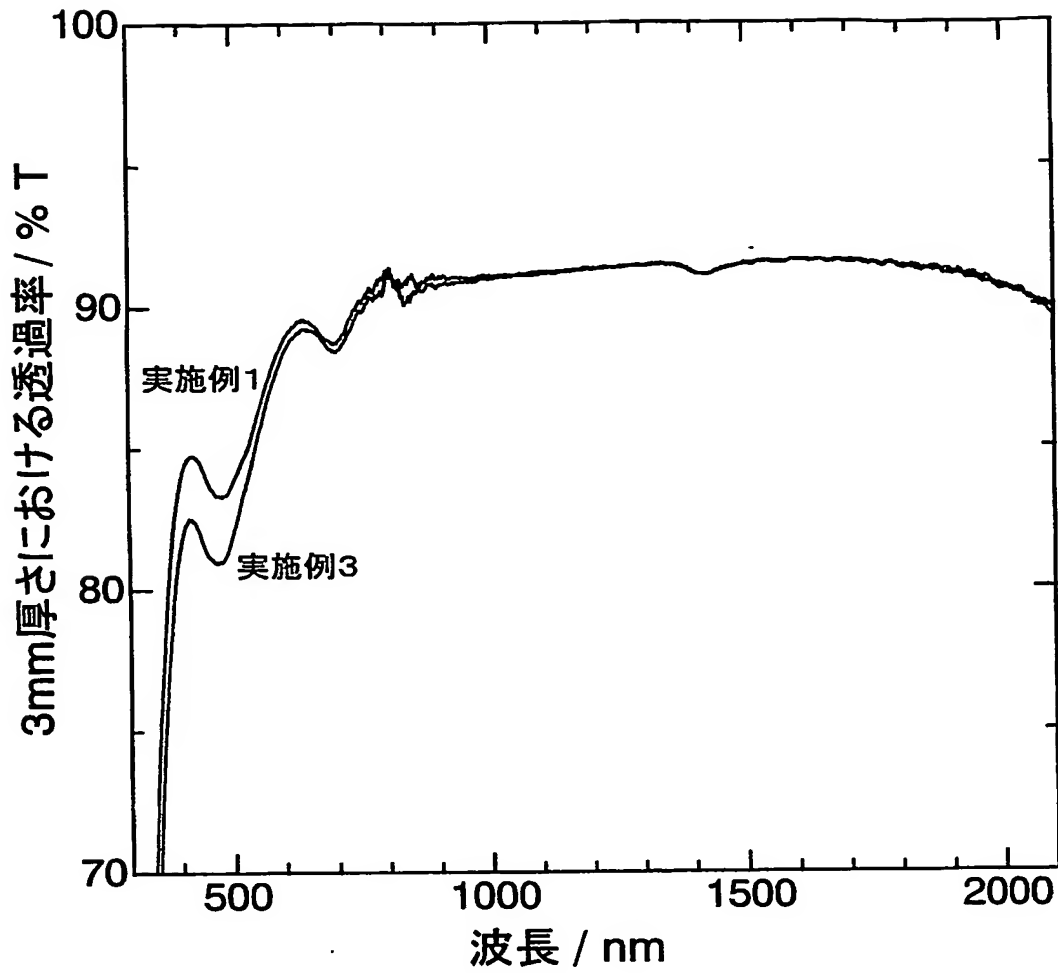
【図 2】



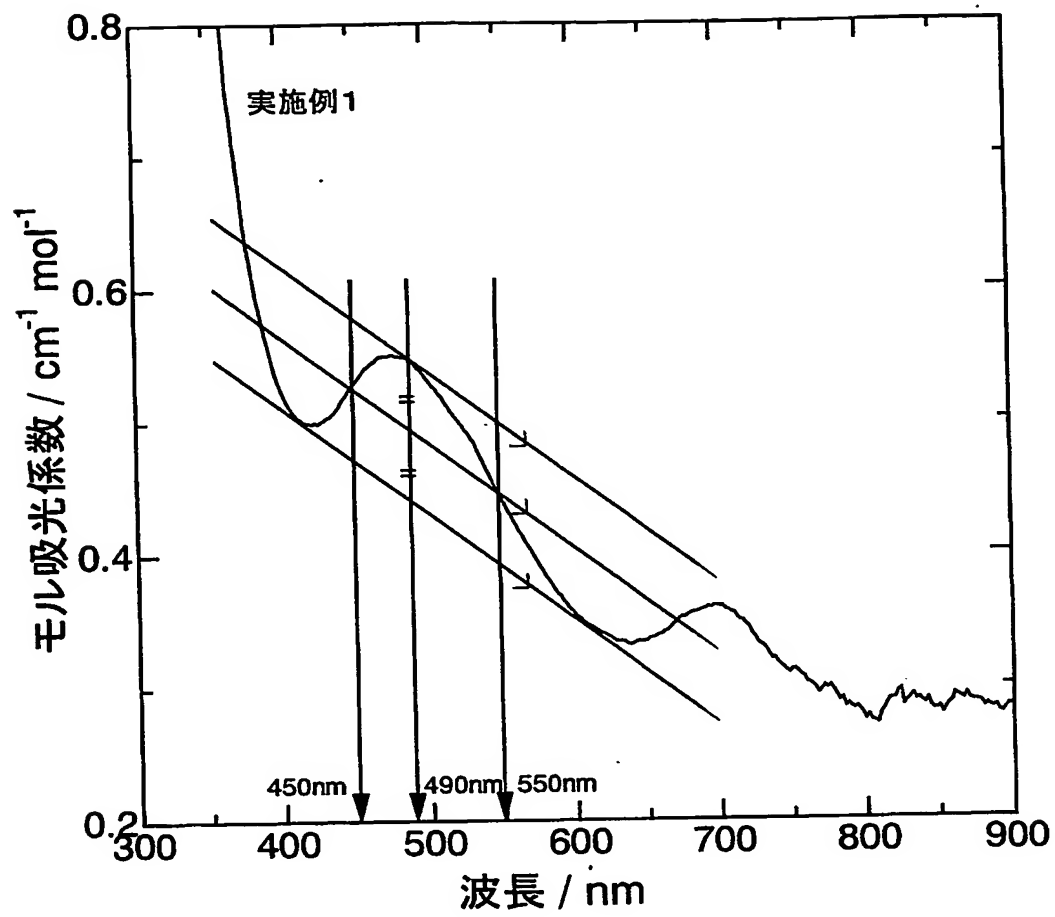
【図 3】



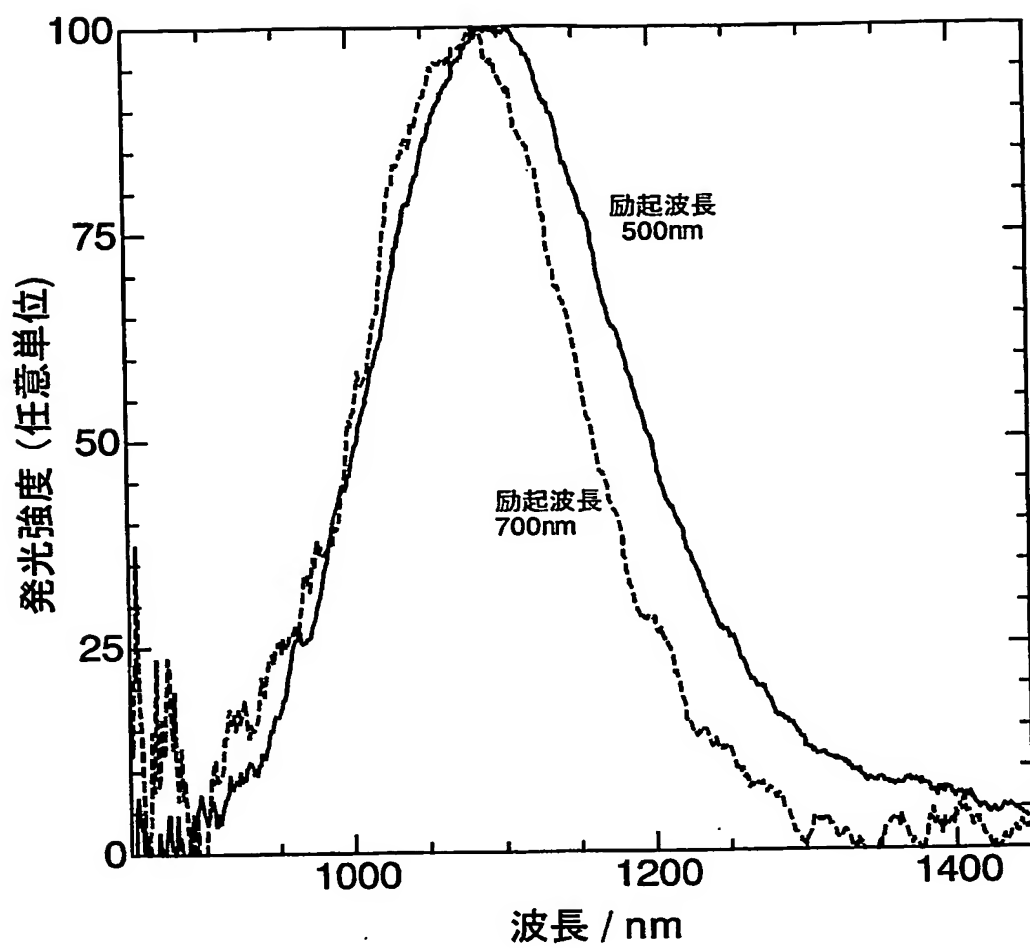
【図 4】



【図5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外波長域、とくに光通信に用いられる広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を示す希土類を含まず、かつ安定なガラス材料を得る。

【解決手段】 本発明の発光ガラス体または光増幅媒体は、ビスマスの酸化物、酸化ホウ素、酸化アルミニウムを必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる。このガラス組成物を熱処理して結晶化ガラスとすることにより、さらに熱的安定性が改善される。励起光の波長は、4 0 0 n m から 8 5 0 n m の範囲で、蛍光の強度が最大になる波長は 1 0 0 0 n m から 1 6 0 0 n m の範囲にある。光増幅媒体としては、波長範囲 1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 n m の少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する。

【選択図】 図 6

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 3 4 6 9
受付番号	5 0 2 0 1 9 5 6 9 6 2
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 1 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 3 4 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 0 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号

氏 名

日本板硝子株式会社